

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003297353
PUBLICATION DATE : 17-10-03

APPLICATION DATE : 29-03-02
APPLICATION NUMBER : 2002093722

APPLICANT : NEC CORP;

INVENTOR : SHIRAKATA MASAHIRO;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 4/04 H01M 4/38 H01M 10/40

TITLE : NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY, SECONDARY BATTERY USING SUCH NEGATIVE ELECTRODE, AND MANUFACTURING METHOD FOR NEGATIVE ELECTRODE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery excellent in battery capacity, cyclic operating characteristics, and charge-discharge efficiency.

SOLUTION: A negative electrode for this secondary battery consists of a laminate formed from an electricity collector and a layer containing a carbonaceous substance, wherein the condition $0.9 \leq d \leq 1.9 \text{ g/cm}^3$ should be met, where d represents the filling density of the layer containing the carbonaceous substance, and also the X-ray intensity ratio I_{002}/I_{110} of the negative electrode should meet $I_{002}/I_{110} \leq 2000$.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-297353
(P2003-297353A)

(43) 公開日 平成15年10月17日 (2003.10.17)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
4/04		4/04	A
4/38		4/38	Z
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-93722(P2002-93722)

(22) 出願日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 三浦 環

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 山本 博規

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100110928

弁理士 速水 進治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用負極およびそれを用いた二次電池ならびに二次電池用負極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電池容量およびサイクル特性ならびに充放電効率に優れた二次電池を提供する。

【解決手段】 集電体と、炭素質材料を含む層とが積層してなる二次電池用負極であって、当該炭素質材料を含む層の充填密度 d が $0.9 \leq d \leq 1.9 \text{ g/cm}^3$ を満たし、かつ当該負極のX線強度比 I_{002}/I_{110} が $I_{002}/I_{110} \leq 2000$ を満たすことを特徴とする二次電池用負極を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質材料を含む層を備えた二次電池用負極であって、前記炭素質材料を含む層の充填密度を d とし、前記炭素質材料を含む層の(002)面のX線回折強度を I_{002} 、(110)面のX線回折強度を I_{110} としたときに、下記式(I)および(II)

$$0.9 \leq d \leq 1.9 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{I})$$

$$I_{002} / I_{110} \leq 2000 \quad (\text{II})$$

を満たすことを特徴とする二次電池用負極。

【請求項2】 請求項1に記載の二次電池用負極において、下記式(a)および(b)

$$1.1 \leq d \leq 1.9 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{a})$$

$$I_{002} / I_{110} \leq 500 \quad (\text{b})$$

をさらに満たすことを特徴とする二次電池用負極。

【請求項3】 請求項1または2に記載の二次電池用負極において、前記炭素質材料を含む層の上に、リチウムイオン導電性を有する材料を主成分とする層が積層してなることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項4】 請求項3に記載の二次電池用負極において、前記リチウムイオン導電性を有する材料がアモルファス構造を有することを特徴とする二次電池用負極。

【請求項5】 請求項3または4に記載の二次電池用負極において、前記リチウムイオン導電性を有する材料を主成分とする層が、融液冷却方式、液体急冷方式、アトマイズ方式、蒸着方法、CVD法、スパッタリング法のいずれかの方法により形成された層であることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項6】 請求項3乃至5いずれかに記載の二次電池用負極において、前記リチウムイオン導電性を有する材料が、Si、Ge、Sn、In、Pb、Ag、Al、BおよびPからなる群から選択される一または二以上の元素を含むことを特徴とする二次電池用負極。

【請求項7】 請求項3乃至6いずれかに記載の二次電池用負極において、前記リチウムイオン導電性を有する材料を主成分とする層が、金属粒子、合金粒子および金属酸化物粒子から選択される一または二以上の粒子が結着剤により結着されてなることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項8】 請求項1乃至7いずれかに記載の二次電池用負極とリチウムイオンを吸蔵および放出することのできる正極と、前記正極および前記負極の間に配置された電解質とを具備することを特徴とする二次電池。

【請求項9】 炭素質材料および結着材を含むスラリーを集電体に塗布して炭素質材料を含む層を形成する工程と、前記炭素質材料を含む層を加圧する工程とを含む二次電池用負極の製造方法であって、前記炭素質材料を含む層を加圧する前記工程を実施する際、加圧後の炭素質材料を含む層が、下記式(I)および(II)を満たすように加圧条件を調整することを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

$$0.9 \leq d \leq 1.9 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{I})$$

$$I_{002} / I_{110} \leq 2000 \quad (\text{II})$$

(但し、 d は炭素質材料を含む層の充填密度、 I_{002} は炭素質材料を含む層の(002)面のX線回折強度、 I_{110} は(110)面のX線回折強度である。)

【請求項10】 炭素質材料および結着材を含むスラリーを集電体に塗布して炭素質材料を含む層を形成する工程と、前記炭素質材料を含む層を加圧する工程とを含む二次電池用負極の製造方法であって、前記炭素質材料を含む層を加圧する前記工程を実施する際、加圧後の炭素質材料を含む層が、下記式(a)および(b)を満たすように加圧条件を調整することを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

$$1.1 \leq d \leq 1.9 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{a})$$

$$I_{002} / I_{110} \leq 500 \quad (\text{b})$$

(但し、 d は充填密度、 I_{002} は(002)面のX線回折強度、 I_{110} は(110)面のX線回折強度である。)

【請求項11】 請求項9または10に記載の二次電池用負極の製造方法において、前記炭素質材料を含む層の上に、リチウムイオン導電性を有する材料を主成分とする層を形成する工程をさらに含むことを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

【請求項12】 請求項11に記載の二次電池用負極の製造方法において、前記リチウムイオン導電性を有する材料がアモルファス構造を有することを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

【請求項13】 請求項11または12に記載の二次電池用負極の製造方法において、前記リチウムイオン導電性を有する材料を主成分とする層を、融液冷却方式、液体急冷方式、アトマイズ方式、蒸着方法、CVD法、スパッタリング法のいずれかの方法により形成することを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

【請求項14】 請求項11乃至13いずれかに記載の二次電池用負極の製造方法において、前記リチウムイオン導電性を有する材料が、Si、Ge、Sn、In、Pb、Ag、Al、BおよびPからなる群から選択される一または二以上の元素を含むことを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池用負極およびそれを用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯電話やノートパソコン等のモバイル端末の普及により、その電力源となる二次電池の役割が重要視されている。これらの二次電池には小型・軽量でかつ高容量であり、充放電を繰り返しても、劣化しにくい性能が求められる。

【0003】これらの二次電池の負極には、高エネルギー

一密度でかつ軽量という観点から金属リチウムを用いられることもあるが、この場合、充放電サイクルの進行にともない、充電時にリチウム表面に針状結晶（デンドライト）が析出し、この結晶がセパレータを貫通することがあった。その結果、内部短絡を起こし、電池の寿命が短くなってしまうという改善すべき点があった。

【0004】また、組成式が Li_xA （AはAlなどの金属からなる）で表されるリチウム合金を負極として用いることが検討されている。この負極は単位体積当りのリチウムイオンの吸蔵放出量が多く、高容量であるものの、リチウムイオンが吸蔵放出される際に膨脹収縮するために充放電サイクルの進行に伴って微粉化が進行する。このため、必ずしも十分な充放電サイクル寿命が得られていなかった。

【0005】一方、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質材料を負極として用いることも検討されている。炭素質材料を用いた負極は、充放電サイクル特性が良好であるという特長を有するものの、理論容量が低いうえに、不可逆容量の存在による容量の減少などの改善すべき課題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来技術では、電池寿命や充放電サイクル寿命、容量の点で、なお改善の余地を有していた。

【0007】こうした事情に鑑み、本発明は、電池容量およびサイクル特性ならびに充放電効率に優れた二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明によれば、炭素質材料を含む層を備えた二次電池用負極であって、前記炭素質材料を含む層の充填密度を d とし、前記炭素質材料を含む層の（002）面のX線回折強度を I_{002} 、（110）面のX線回折強度を I_{110} としたときに、下記式（I）および（II）

$$0.9 \leq d \leq 1.9 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{I})$$

$$I_{002}/I_{110} \leq 2000 \quad (\text{II})$$
を満たすことを特徴とする二次電池用負極が提供される。

【0009】本発明者らは、従来、積極的に制御されていなかった、二次電池用負極における炭素質材料を含む層の配向性および充填密度について着目し、それらの制御の重要性を見いだした。

【0010】炭素質材料を含む層に関し、主に層内の炭素質材料の結晶の配列の程度に由来する層の配向性が大きい場合、結果的に層を構成する粒子が集電体の面と平行に積層した状態になりやすい。この場合、炭素質材料を含む層と集電体間での電子のやり取りが遅くなり、レート特性の低下、充放電効率の低下を招く場合がある。

【0011】炭素質材料を含む層の大きすぎる配向性は

過度の加圧成形によって生じることもある。過度の加圧成形はデッドスペースを形成する。これにより電解液がこの層に浸透しづらくなり、層のリチウムイオン伝導性が低下し、電池特性の低下を引き起こすことがある。

【0012】また、過度の加圧成形は炭素質材料のそのものの破壊につながることもある。破壊に伴う活性部位の増加は、電解液の分解による不可逆容量の増大や、電氣的に孤立する炭素粒子の発生に伴う抵抗の増加につながることもある。

【0013】炭素質材料を含む層の配向性が小さすぎる場合、炭素粒子間の空隙が多くなりすぎることにより炭素粒子間の接触性が悪化する。その結果、炭素粒子間での電子の授受が円滑に行われなくなり、充放電効率の低下をもたらすことがある。

【0014】一方、炭素質材料を含む層の充填密度が大きすぎる場合、炭素粒子間の空隙が少なくなることから、電解液が浸透しづらくなる。このため、リチウムイオン伝導性が低下し、電池特性の低下をもたらす場合がある。また、充填密度を極端に大きくするためには、炭素質材料を含む層に対して、大きなプレス圧による加圧成形が必要となるため、上記したような、炭素質材料のそのものの破壊に伴う現象が生じることとなる。

【0015】また、充填密度が小さすぎる場合、炭素粒子間の空隙が多くなることにより炭素粒子間の接触性が悪化する。その結果、配向性が小さすぎる場合と同様の理由により充放電効率が悪化してしまうことがある。

【0016】本発明において、 I_{002} および I_{110} はX線回折強度を示し、 I_{002}/I_{110} の値は炭素質材料を含む層の配向の程度を示す。この値が小さいほど、炭素質材料を含む層内の炭素粒子の配向はランダムである。一方、この値が大きいほど、炭素質材料を含む層内の炭素粒子が負極の面に対して平行に揃い、配向している状態を示す。なお、この値は電極をバルクとみたときの結果として得られる為、電極構成材料自身の結晶化度と電極内における材料の配列の合計として得られる。この値によって、電極内活物質の配向の程度が確認される。

【0017】また、充填密度とは集電体を除いた膜厚と重さから求められ、バインダー等電極構成要素を含めた電極合剤の充填性を示す値である。この値が小さいほど空隙が多く要素間の接触状態が乏しく、充填密度が大きいほど空隙は少なくなり要素間の接触は緊密になる。

【0018】本発明においては、炭素質材料を含む層の充填密度 d および負極のX線強度比 I_{002}/I_{110} が上記式（I）および（II）を満足することにより、当該層における空隙の占有率および分布を適正に調整している。これにより、充放電の際、安定したリチウムイオン伝導性を確保することが可能となる。また、このような構成にすることにより、安定したリチウムイオン伝導性を確保しつつ、負極の容量の向上を図ることができ

る。

【0019】また本発明において、

$$1.1 \leq d \leq 1.9 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{a})$$

$$I_{002}/I_{110} \leq 500 \quad (\text{b})$$

をさらに満たすことが好ましい。これにより、さらに安定したリチウムイオン伝導性ならびに電池容量の向上を図ることができる。

【0020】また、前記炭素質材料を含む層の上に、リチウムイオン導電性を有する材料を主成分とする層が積層していてもよい。

【0021】このようにすることにより、負極の容量をさらに増加させることができる。

【0022】また、本発明において、前記リチウムイオン導電性を有する材料を主成分とする層を構成する物質はアモルファス構造とすることが好ましい。アモルファス構造への電気化学的なリチウムのドーピング・脱ドーピングは、結晶構造よりも単な電位で起こるため、高い動作電圧および高い充放電効率を維持しつつ電池容量を増加させることができる。

【0023】ここで、本明細書におけるアモルファスとは、CuK α 線を用いたX線回折法の2 θ 値で15~40度に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものをいう。

【0024】アモルファス構造は、結晶体と比較して、構造的に等方であるため外部からの応力に対する強度に優れる上、化学的に安定である。このため電解液と反応を起こしにくく、充放電のサイクルを繰り返した際の安定性に優れ、容量劣化が発生しにくい。

【0025】また、前記リチウムイオン導電性を有する材料を主成分とする層は融液冷却方式、液体急冷方式、アトマライズ方式、蒸着法、CVD法またはスパッタリング法により形成した層とすることが好ましい。これらの成膜法を用いた場合、アモルファス状のイオン導電性の層が負極上に均一に得られる。この膜により正極-負極間の電解分布は均一になる。このため電界の局所的集中が起こらず、安定した電池特性が得られる。

【0026】本発明における前記リチウムイオン導電性を有する材料を主成分とする層を構成するリチウムイオン導電性材料は、リチウムイオン導電性を持つ材料であれば特に制限がないが、Si、Ge、Sn、In、Pb、Ag、Al、BおよびPからなる群から選択される一または二以上の元素を含むものとしてすることが好ましい。このような材料を選択し、かつアモルファス構造を具備することにより、高い動作電圧および高い充放電効率を維持しつつ電池容量を増加させることができる。

【0027】また本発明において、前記リチウムイオン導電性を有する材料を主成分とする層は、金属粒子、合金粒子及び金属酸化物粒子から選択される一または二以上の粒子が結着剤により結着されてなる構成とすることができる。金属粒子、合金粒子及び金属酸化物粒子から

選択される一または二以上の粒子が結着剤により結着された構成の負極とすることにより、前記リチウムイオン導電性を有する材料を主成分とする層が第一の層に強固に接着し、多層膜の機械的強度が向上する。

【0028】また本発明によれば、上記の負極とリチウムイオンを吸蔵および放出することのできる正極と、当該正極および負極の間に配置された電解質とを具備することを特徴とする二次電池が提供される。電池の形状としては、特に制限はないが例えば、円筒型、角型、コイン型などが挙げられる。また、電池の外装も特に制限はないが、例えば金属缶、金属ラミネートタイプなどが挙げられる。

【0029】また本発明によれば、炭素質材料および結着材を含むスラリーを集電体に塗布して炭素質材料を含む層を形成する工程と、前記炭素質材料を含む層を加圧する工程とを含む二次電池用負極の製造方法であって、前記炭素質材料を含む層を加圧する前記工程を実施する際、加圧後の炭素質材料を含む層が、下記式(I)および(II)を満たすように加圧条件を調整することを経特徴とする二次電池用負極の製造方法が提供される。

$$0.9 \leq d \leq 1.9 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{I})$$

$$I_{002}/I_{110} \leq 2000 \quad (\text{II})$$

但し、 d は炭素質材料を含む層の充填密度、 I_{002} は炭素質材料を含む層の(002)面のX線回折強度、 I_{110} は(110)面のX線回折強度である。

【0030】本発明においては、炭素質材料を含む層の充填密度および負極のX線強度比 I_{002}/I_{110} が上記式を満たすことにより、当該層における空隙の占有率および分布を適正に調整する。これにより、充放電の際、安定したリチウムイオン伝導性を有する二次電池用負極の製造が可能となる。

【0031】また、本発明において、

$$1.1 \leq d \leq 1.9 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{a})$$

$$I_{002}/I_{110} \leq 500 \quad (\text{b})$$

をさらに満たすことが好ましい。これにより、さらに安定したリチウムイオン伝導性有し、かつ大容量の二次電池用負極の製造が可能となる。これによりサイクル特性や初回充放電効率が効果的に改善される。

【0032】また、前記炭素質材料を含む層の上に、リチウムイオン導電性を有する材料を主成分とする層を形成する工程をさらに含んでもよい。この場合、さらに容量の大きい二次電池用負極の製造が可能となる。

【0033】また、本発明において、前記リチウムイオン導電性を有する材料を主成分とする層を構成する物質はアモルファス構造とすることが好ましい。アモルファス構造への電気化学的なリチウムのドーピング・脱ドーピングは、結晶構造よりも単な電位で起こるため、高い動作電圧および高い充放電効率を維持しつつ電池容量を増加させることができる。

【0034】また、前記リチウムイオン導電性を有する

材料を主成分とする層は融液冷却方式、液体急冷方式、アトマイズ方式、蒸着法、CVD法またはスパッタリング法により形成することができる。これらの成膜法を用いた場合、アモルファス状のイオン導電性の層が負極上に均一に得られる。この膜により正極－負極間の電解分布は均一になる。このため電界の局所的集中が起らず、安定した電池特性が得られる。

【0035】本発明における前記リチウムイオン導電性を有する材料を主成分とする層を構成するリチウムイオン導電性材料は、リチウムイオン導電性を持つ材料であれば特に制限がないが、Si、Ge、Sn、In、Pb、Ag、Al、BおよびPからなる群から選択される一または二以上の元素を含むものとするのが好ましい。このような材料を選択し、かつアモルファス構造を具備することにより、高い動作電圧および高い充放電効率を維持しつつ電池容量を増加させることができる。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。図1は本実施形態に係る二次電池の負極の断面図である。

【0037】集電体1は、充放電の際、電流を電池の外に取り出したり、外部から電池内に電流を取り込んだりするための電極である。この集電体1は導電性の金属箔であればよく、たとえば、アルミニウム、銅、ステンレス、金、タングステン、モリブデン等を用いることができる。

【0038】上記炭素質材料を含む層に相当する第一負極層2は主に、充放電の際、Liを吸蔵あるいは放出する炭素質材料からなる。これはLiを吸蔵放出可能な炭素質材料である、黒鉛、カーボンナノチューブ、アモルファスカーボン、ハードカーボンが例示される。使用する炭素質材料は1種類であってもよいし、複数を組み合わせてもよい。

【0039】これらは、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の結着剤とN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤、もしくはSBR(styrene-butadiene rubber)系結着剤とCMC(carboxymethyl cellulose)系増粘剤と水系溶媒とを組み合わせたものを用いて、分散混練したものを上記金属の基体上に塗布、乾燥したものをを用いることができる。乾燥後、第一負極層2を、ロールプレス機により圧縮する。

【0040】第一負極層2は、下記式(I)および(II)

$$0.9 \leq d \leq 1.9 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{I})$$

$$I_{002}/I_{110} \leq 2000 \quad (\text{II})$$

を満たすように作製される。こうすることにより、リチウムイオン伝導性ならびに電池容量の向上を図ることができる。また、第一負極層2は、好ましくは、下記式(a)および(b)

$$1.1 \leq d \leq 1.9 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{a})$$

$$I_{002}/I_{110} \leq 500 \quad (\text{b})$$

をさらに満たすように作製される。こうすることにより、リチウムイオン伝導性ならびに電池容量を、安定的に改善することができる。これによりサイクル特性や初回充放電効率が効果的に改善される。

【0041】上記式(I)および(II)、あるいは式(a)および(b)を満たす第一負極層2は、以下のようにして作製することができる。

【0042】第一負極層2の作製に使用する炭素質材料が1種類の場合、第一負極層2は次のようにして作製することができる。すなわち、粒子内に適度な空隙が設けられた炭素質材料を選択し、さらにその炭素質材料を構成する炭素粒子の粒子形状・平均粒子径を適切に選択する。また、炭素粒子がプレス時に過度に変形することを防ぐために、粒子表面にコーティングを施してもよい。この炭素質材料を上記の手法により、金属の基体上に塗布、乾燥し、炭素質材料の空隙率、空隙分布、粒子形状、平均粒子径等に応じて適切なプレス条件を選択してプレスする。こうすることにより、プレス時の粒子の破壊モードが好適に制御され、 I_{002}/I_{110} の値や密度dが所定の条件を満たす第一負極層2を安定的に得ることができる。すなわち、上記式を満たす負極層は、炭素質材料の諸特性とプレス条件の組み合わせを調整することにより実現することができる。

【0043】一方、第一負極層2の作製に使用する炭素質材料が複数である場合、例えば次のようにして、 I_{002}/I_{110} およびdの値を制御することができる。まずMCMB(メソフェーズ小球体)のような球状材料を採用し、互いに異なる粒子径をもつものを例えば2種類準備する。それらを適当な混合比で混合することにより最密充填構造をとることができる。これにより、低圧力でプレスすることで I_{002}/I_{110} およびdの値を制御することが可能である。しかし、上記の場合、粒子同士の接触は点接触であるため、充放電の最に粒子が膨張収縮することから、接触不良が生じることが考えられる。この接触不良の発生を回避するために、変形しやすい炭素質材料を混合し、炭素粒子間の電氣的接触を保持することができる。

【0044】また、大きさが異なる複数の炭素質材料を組み合わせ上記の手法により金属の基体上に塗布、乾燥することにより空隙の分布を調節し、当該炭素質材料に適切な圧力でプレスを行うことにより、第一負極層2内の空隙の占有率を調節することもできる。プレス圧が大きすぎる場合、第一負極層2内の空隙が過少となり、 I_{002}/I_{110} について上記の範囲内の値をとることができなくなる。また粒子が圧縮されて潰れてしまい、不可逆容量の発生の原因となる。

【0045】ここで、 I_{002} および I_{110} 測定は次のように行うことができる。測定装置はRotaflex RIN T2050(株式会社リガク製)を使用する。測定条件は加速

電圧4.5kV、管電流35mA、観測範囲 $2\theta=20-120$ 度、ステップ幅 $2\theta=0.05$ 度とする。また、測定に際しては、アルミ試料板を使用し、電極は粘土にて固定する。固定後の試料板厚さは約0.2mmとなるようにする。

【0046】上記前記リチウムイオン導電性を有する材料を主成分とする層に相当する第二負極層3は主にリチウムイオン導電性を持つ部材である。このような材料として、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、インジウム(In)、鉛(Pb)、銀(Ag)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、リン(P)およびこれらの酸化物ならびに複合酸化物等が挙げられ、これらを単独または一種以上を組み合わせて用いることができる。またこれらにハロゲン化リチウム、リチウムカルコゲナイド等を添加しリチウムイオン導電性を高くしてもよい。またこの材料はアモルファスであることが好ましい。アモルファス材料を用いることにより、リチウムのドーピング・脱ドーピングが起こる電位を結晶構造を持つものと比較して単にすることができ、この結果、電池の動作電圧を高くすることができる。また第二負極層3は、融液冷却方式、液体急冷方式、アトマイズ方式、蒸着方法、CVD法、蒸着法、またはスパッタ法により形成することが好ましい。これらの方法で作製すれば、アモルファス層を均一な膜質および膜厚で形成することができる。この層は単層または多層構造をとることができる。

【0047】また、第二負極層3はリチウムイオン導電性を持つ負極部材であって、金属粒子、金属合金粒子または金属酸化物粒子の内の一以上と少なくともバインダーとを溶剤を加えて混合することによって分散させ、塗液を塗布乾燥することによって形成することもできる。また、電子伝導助材(導電付与材)を添加し導電性を付与させることもできる。上記電子伝導助材は特に限定されることはないが、アルミニウム粉末、ニッケル粉末、銅粉末などの金属粉末のほか、一般に電池に用いられるカーボン粉末などの電気伝導性の良い材料を粉末にしたものを用いることができる。上記バインダーとしては、特に限定されることはないが、例えばポリビニルアルコール、エチレン・プロピレン・ジエン三共重合体、スチレン・ブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などが用いられる。

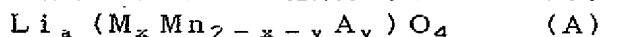
【0048】また、図2に示すように集電体1の両面に第一負極層2と第二負極層3とを具備する構造を採用することもできる。

【0049】図3に示すように第二負極層3の上に第三負極層4を形成することもできる。第三負極層4はリチウム、またはリチウムを含有する化合物からなる負極部材である。このような材料として、金属リチウム、リチ

ウム合金、窒化リチウム、 $Li_{1-x}M_xN$ ($M=C, O, Ni, Cu, 0<x<3$) 及びこれらの混合物が挙げられ、これらを単独または一種以上を組み合わせて用いることができる。

【0050】本発明のリチウム二次電池において用いることのできる正極としては、 Li_xMO_2 (ただしMは、少なくとも1つの遷移金属を表す。) である複合酸化物、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 Li_xMnO_3 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ ($0<x<1.2, 0<y<1$) などを、カーボンブラック等の導電性物質、結着剤と溶媒の組み合わせしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)等とN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤、もしくはSBRとCMCを水系溶媒に分散混練したものをアルミニウム箔等の基体上に塗布したものを用いることができる。

【0051】また、正極活物質として5V級活物質を用いることができる。すなわち、金属リチウム対極電位で4.5V以上にプラトーを有するものを用いることができる。たとえば、リチウム含有複合酸化物が好適に用いられる。リチウム含有複合酸化物としては、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物、オリビン型リチウム含有複合酸化物、逆スピネル型リチウム含有複合酸化物等が例示される。リチウム含有複合酸化物は、たとえば下記一般式(A)で表される化合物とすることができる。



(式中、 $0<x, 0<y, x+y<2, 0<a<1.2$ である。Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびCuよりなる群から選ばれる少なくとも一種である。Aは、Si、Tiから選ばれる少なくとも一種である。)

【0052】このような化合物を用いることにより、高い起電力を安定的に実現することができる。ここで、Mは少なくともNiを少なくとも含む構成とすれば、サイクル特性等がより向上する。 x はMnの価数が+3.9価以上になるような範囲とすることが好ましい。また、上記化合物において、 $0<y$ とすれば、Mnがより軽量の元素に置換され、重量当たりの放電容量が増大して高容量化が図られる。

【0053】また、本発明のリチウム二次電池において用いることのできるセパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムを用いることができる。

【0054】また、電解液としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1,2-エトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタ

ン(EME)等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を一種又は二種以上を混合して使用し、これらの有機溶媒に溶解するリチウム塩を溶解させる。リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 LiBr 、 LiI 、 LiSCN 、 LiCl 、イミド類などが挙げられる。また、電解液に代えてポリマー電解質を用いてもよい。

【0055】電池の形状としては、特に制限なく採用できるが例えば、円筒型、角型、コイン型などが挙げられる。また、電池の外装についても特に制限なく用いることができるが、金属缶、金属ラミネートタイプなどが例示される。

【0056】

【実施例】次に、実施例により本発明についてさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例において、 I_{002} および I_{110} の測定は以下のようにして実施した。測定装置はRotaflex RINT2050(株式会社リガク製)を使用する。測定条件は加速電圧45kV、管電流35mA、観測範囲 $2\theta=20-120$ 度、ステップ幅 $2\theta=0.05$ 度とした。また、測定に際しては、アルミ試料板を使用し、電極は粘土にて固定する。固定後の試料板厚さは約0.2mmとなるようにした。

【0057】(実施例1)以下に示す手順で試料No. 1~5(表1)の負極を作製し、これを用いてコイン型セルを作製し、評価を行った。負極の層構造は図1に示す構造とした。まず、厚み $10\mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体1上に第一負極層2を形成した。第一負極層2は、表1に示す炭素質材料と、導電付与材および結着剤を混合してなるペーストを集電体1上に塗布、乾燥した後、ロールプレス機により圧縮することにより形成した。結着剤としては、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンを用いた。

【0058】試料No. 1~4の第一負極層2を構成する黒鉛は、同一の原料を用いている。同一の黒鉛でも充填密度およびX線強度比が異なるのは、ロールプレス圧が異なることによる。

【0059】また、炭素質材料の種類、炭素粒子の形状、平均粒子径、およびロールプレス圧を表1のように選択、制御することにより、第一負極層2の I_{002}/I_{110} 値およびd値を表中の値に制御した。

【0060】なお、表1中の炭素層とは第一負極層2のことを表す。また表中のロールプレス圧力は、ロールプレス機の圧力計の読み値である。

【0061】図6は試料No. 2~4の電極密度と初回充放電容量との関係を示したグラフである。これにより、同一の黒鉛でも電極密度が変化することにより初回充放電容量が変化することがわかる。このことから、本発明においては第一負極層2の炭素質材料の密度を制御し、それを決定する炭素質材料の選択およびロールプレス圧を適切に設定することが重要となる。

【0062】試料No. 1およびNo. 5で用いたハードカーボンはいずれも同一のものである。

【0063】第一負極層2形成後、スパッタリング法により、シリコンからなる第二負極層3を形成した。第二負極層3は、膜状のアモルファスシリコンからなる層である。

【0064】上記のようにして得られた負極を用い、コイン型密閉セルを作製し、評価を行った。

【0065】まず上記のようにして得られたシート状の負極を $12\text{mm}\phi$ の円形に打ち抜いた。一方、 $18\text{mm}\phi$ の円形形状のポリプロピレン不織布からなるセパレータと、 $15\text{mm}\phi$ の円形形状のリチウム金属ディスクからなる正極を用意した。つづいて、負極、セパレータおよび正極をこの順で重ね合わせ、コインセルを作製した。セパレータは電解液に浸漬した。電解液には1モル/リットルの濃度 LiPF_6 を溶解させたエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(混合容積比:EC/DEC=30/70)を用いた。

【0066】上記のようにして作製した電池について、 20°C 充放電サイクル試験を行った。充放電試験の電圧範囲は $0\sim 2.5\text{V}$ とした。結果を表1に示す。表中、初回充放電効率(%)は、1サイクルを実施したときの充放電効率を示す。サイクル特性は、1サイクルの放電容量を100%としたとき、それに対する300サイクルの放電容量の比率を表したものである。

【0067】また、表1には示さないが、 $d>1.9\text{g}/\text{cm}^3$ の負極を作製し、上記と同様に電池を作製したところ、電池として機能しなかった。これは、炭素粒子の密度が高すぎて電解液が浸透せず、導電性が確保できなかったこと、および活物質全体が使用されなかったことによると推察される。

【0068】なお、表1中の初回充電容量および初回放電容量は、第二負極層3の膜厚を厚くする、材料を適宜選択する等により向上させる余地がある。

【0069】

【表1】

表1

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
炭素層の構成	ハードカーボン+黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	ハードカーボン
炭素粒子の形状	塊状	塊状	塊状	塊状	塊状
平均粒子径(μm)	20	20	20	20	13
ロールプレス圧力	1.00	0.75	1.00	1.00	2.00
充填密度d(g/cc)	1.1	1.48	1.65	1.83	0.95
X線強度比	80	96	102	95	50
初回充電容量(mAh)	152	394	374	361	140
初回放電容量(mAh)	129.2	356	334	323	98
初回充放電効率(%)	85	91	89	89	70
サイクル特性(%)	90.9	85	80	75	76.2

* 負極を炭素層/シリコン層の積層構造とした。

* コインセルを作成して評価した。

【0070】(実施例2) 実施例1では、図1に示す構造、すなわち、炭素質材料からなる第一負極層2と、シリコンからなる第二負極層3の積層構造からなる負極を作製したが、本実施例では、集電体上に炭素質材料からなる第一負極層2のみを形成した負極を作製、評価した。

【0071】本実施例における負極は以下に示す手順で試料No. 6~10(表2)の負極を作製し、これを用いてコイン型セルを作製し、評価を行った。

【0072】まず、厚み10 μm の銅箔からなる集電体上に負極層を形成した。負極層は、表2に示す炭素質材料と、導電付与材および結着剤を混合してなるペーストを集電体上に塗布、乾燥した後、ロールプレス機により圧縮することにより形成した。結着材としては、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンを用いた。

【0073】試料No. 6~No. 10の負極層においては、表2に示すように、扁平状の黒鉛および塊状の黒鉛の2種類を用いている。同一の種類の黒鉛でも充填密度およびX強度比が異なるのは、炭素粒子の平均粒子径およびロールプレス圧が異なることによる。

【0074】また、炭素質材料の種類、炭素粒子の形状、平均粒子径、およびロールプレス圧を表2のように選択、制御することにより、第一負極層2の I_{002}/I_{110} 値およびd値を表中の値に制御した。

【0075】なお、表2中の炭素層とは第一負極層2のことを表す。また表中のロールプレス圧力は、ロールプレス機の圧力計の読み値である。

【0076】上記のようにして得られた負極を用い、コイン型密閉セルを作製し、評価を行った。まず上記のようにして得られたシート状の負極を12mm ϕ の円形に打ち抜いた。一方、18mm ϕ の円形形状のポリプロピレン不織布からなるセパレータと、15mm ϕ の円形形状のリチウム金属ディスクからなる正極を用意した。つづいて、負極、セパレータおよび正極をこの順で重ね合わせ、コインセルを作製した。セパレータは電解液に浸漬した。電解液には1モル/リットルの濃度LiPF₆を溶解させたエチレンカーボネイト(EC)とジエチル

カーボネイト(DEC)の混合溶媒(混合容積比: EC/DEC=30/70)を用いた。

【0077】上記のようにして作製した電池について、20℃充放電サイクル試験を行った。充放電試験の電圧範囲は0~2.5Vとした。結果を表2に示す。表中、初回充放電効率(%)は、1サイクルを実施したときの充放電効率を示す。サイクル特性は、1サイクルの放電容量を100%としたとき、それに対する300サイクルの放電容量の比率を表したものである。

【0078】また、表2には示さないが、No. 2と同種の試料についてプレス圧を高めてd>1.9g/cm³の負極を作製し、上記と同様に電池を作製、評価したところ、電池として安定に機能しなかった。これは、炭素粒子の密度が高すぎて電解液が浸透せず、導電性が確保できなかったこと、および活物質全体が使用されなかったことによると推察される。

【0079】

【表2】

表2

	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
炭素層の構成	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛
炭素粒子の形状	扁平状	塊状	扁平状	塊状	扁平状
平均粒子径(μm)	30	20	25	30	25
ロールプレス圧力	0.40	0.70	0.50	1.50	0.40
充填密度d(g/cc)	1.34	1.43	1.59	1.55	1.35
X線強度比	230	97.6	120	307	100
初回充電容量(mAh)	365	379	364	393	344
初回放電容量(mAh)	329	342	338	353	321
初回充放電効率(%)	90	90	93	90	93
サイクル特性(%)	65	86	87	75	80

* 負極を炭素層により構成した。

* コインセルを作成して評価した。

【0080】(実施例3) 以下に示す手順で試料No. 11~No. 15(表3)の負極を作製し、これを用いて角型セルを作製し、評価を行った。負極の層構造は図1に示す構造とした。まず、厚み10 μm の銅箔からなる集電体1上に第一負極層2を形成した。第一負極層2は、表1に示す炭素質材料と、導電付与材および結着剤を混合してなるペーストを集電体1上に塗布、乾燥した後、ロールプレス機により圧縮することにより形成した。結着材としては、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンを用いた。

【0081】試料No. 11~No. 15においては、表3に示すように、黒鉛および天然黒鉛を用いている。試料No. 11および14は同一種類の黒鉛を用いているが、充填密度およびX強度比が異なるのは、炭素粒子の平均粒子径およびロールプレス圧が異なることによる。また、試料No. 12および15は同一種類の天然黒鉛を用いているが、充填密度およびX強度比が異なるのは、ロールプレス圧が異なることによる。

【0082】また、炭素質材料の種類、炭素粒子の形状、平均粒子径、およびロールプレス圧を表3のように選択、制御することにより、第一負極層2の I_{002}/I_{110}

I_{110} 値および d 値を表中の値に制御した。

【0083】なお、表3中の炭素層とは第一負極層2のことを表す。また表中のロールプレス圧力は、ロールプレス機の圧力計の読み値である。

【0084】第一負極層2形成後、スパッタリング法により、シリコンからなる第二負極層3を形成した。第二負極層3は、膜状のアモルファスシリコンからなる層である。

【0085】上記のようにして得られた負極を用い、コイン型密閉セルを作製し、評価を行った。まず上記のようにして得られたシート状の負極を12mmφの円形に打ち抜いた。一方、18mmφの円形形状のポリプロピレン不織布からなるセパレータと、15mmφの円形形状のリチウム金属ディスクからなる正極を用意した。つづいて、負極、セパレータおよび正極をこの順で重ね合わせ、コインセルを作製した。セパレータは電解液に浸漬した。電解液には1モル/リットルの濃度 $LiPF_6$ を溶解させたエチレンカーボネイト (EC) とジエチルカーボネイト (DEC) の混合溶媒 (混合容積比: EC/DEC=30/70) を用いた。

【0086】上記のようにして作製した電池について、20℃充放電サイクル試験を行った。充放電試験の電圧範囲は3~4.2Vとした。結果を表3に示す。表中、初回充放電効率(%)は、1サイクルを実施したときの充放電効率を示す。サイクル特性は、1サイクルの放電容量を100%としたとき、それに対する300サイクルの放電容量の比率を表したものである。

【0087】また、表3には示さないが、 $d > 1.9 g/cm^3$ の負極を作製し、上記と同様に電池を作製したところ、電池として機能しなかった。これは、炭素粒子の密度が高すぎて電解液が浸透せず、導電性が確保できなかったこと、および活物質全体が使用されなかったことによると推察される。

【0088】

【表3】

表3

	N0.11	N0.12	N0.13	N0.14	N0.15
炭素層の構成	黒鉛	天然黒鉛	黒鉛	黒鉛	天然黒鉛
炭素粒子の形状	塊状	鱗片状	扁平状	塊状	鱗片状
平均粒子径(μm)	30	15	35	20	15
ロールプレス圧力	150	020	050	200	100
充填密度(g/cc)	1.4	1.55	0.8	1.76	1.92
X線強度比	150	1900	400	2000	3500
初回充放電容量(mAh)	152	152	145	150	102
初回放電容量(mAh)	132	122	119	113	97
初回充放電効率(%)	87	80	82	79	95
サイクル特性(%)	89	90	50	78	30

* 負極を炭素層/酸化ホウ素層の積層構造とした。

* 両型電池を作製して評価した。

【0089】表1~3で示した試料1~15の他に、集電体1上に直接、酸化ホウ素からなる第二負極層3を備えた負極を作製し、上記と同様に電池を作製したところ、電池として動作しなかった。これは、第二負極層3

を集電体1上へ直接作製したのでは密着力が弱く、充放電での膨張収縮で集電体からの剥離等を原因とする接触不良の状態が生じたためであると推察される。

【0090】(評価結果)以下、実施例1~3(表1~3)の評価結果についてグラフを参照して説明する。

【0091】図4は、試料No. 1~15の負極について、充填密度を横軸に、X線強度比を縦軸にプロットした図である。また、表1~3に示した結果を基に、初回充放電効率を横軸に、サイクル特性の結果を縦軸にプロットした図を図5に示した。図4および図5中の数字は試料番号を表す。

【0092】図4より、試料No. 13および15以外の試料は第一負極層2が $0.9 \leq d \leq 1.9 g/cm^3$ を満たし、かつ負極のX線強度比 I_{002}/I_{110} が $I_{002}/I_{110} \leq 2000$ を満たすことが分かる。ここで図5を参照すると、試料No. 13および15以外の試料はサイクル特性60%以上かつ初回充放電効率70%以上となった。

【0093】また、図4によると、試料No. 1~4、6~11は、第一負極層2が $1.1 \leq d \leq 1.9 g/cm^3$ を満たし、かつ負極のX線強度比 I_{002}/I_{110} が $I_{002}/I_{110} \leq 500$ を満たしていることが分かる。ここで再度図5を参照すると、試料No. 1~4、6~11はいずれもサイクル特性65%以上かつ初回充放電効率85%以上とさらに優れた特性を有する電池であることが示された。二次電池の性能として、サイクル特性65%以上かつ初回充放電効率85%以上であることが望まれる。上記範囲とすることにより、かかる要求水準を満足する二次電池が得られることが判明した。また、図4中、太線で示した範囲内とすることにより、製造プロセスの要因等によって負極の性能が変動した場合でも、要求水準を満たす二次電池を確実に得ることができる。試料No. 1~4、試料No. 6~11は、上記太線で示した範囲内にあり、サイクル特性や初回充放電効率の再現性も良好であることが確認されている。すなわち、X線強度比 I_{002}/I_{110} が $I_{002}/I_{110} \leq 500$ を満たすことにより、良好なサイクル特性および初回充放電効率が安定的に得られることが判明した。

【0094】なお、実施例1の試料No. 2~4のサイクル数と放電容量の関係は、図7のようになった。図7中、「 $1.48 g/cm^3$ 」とあるのは試料No. 2を示し、「 $1.65 g/cm^3$ 」とあるのは試料No. 3を示し、「 $1.84 g/cm^3$ 」とあるのは試料No. 3を示す。これらの試料は充放電サイクルを経ても良好な放電容量を示すことが確認された。

【0095】以上より、第一負極層2が $0.9 \leq d \leq 1.9 g/cm^3$ を満たし、かつ負極のX線強度比 I_{002}/I_{110} が $I_{002}/I_{110} \leq 2000$ を満たすことにより、サイクル特性および初回充放電効率と

もに優れた電池を得ることができる。また、 $1.1 \leq d \leq 1.9 \text{ g/cm}^3$ かつ $I_{002}/I_{110} \leq 500$ とすることにより、一層優れた性能を有する電池を得ることができる。

【0096】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、上記炭素質材料を含む層のX線強度比 I_{002}/I_{110} および充填密度 d が特定の範囲内にあるように構成しているため、電池容量およびサイクル特性ならびに充放電特性に優れた二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の二次電池用負極の一例を示す断面構造図である。

【図2】本発明の二次電池用負極の一例を示す断面構造図である。

【図3】本発明の二次電池用負極の一例を示す断面構造

図である。

【図4】試料No. 1～15の電池の第一負極層の充填密度と負極のX線強度比との関係を示した図である。

【図5】試料No. 1～15の電池の初回充放電効率とサイクル特性との関係を示した図である。

【図6】試料No. 2～4の電池における、第一負極層の電極密度と初回充放電容量との関係を示した図である。

【図7】試料No. 2～4の電池における、サイクル数と放電容量との関係を示した図である。

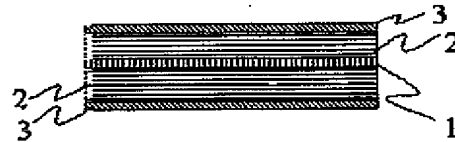
【符号の説明】

- 1 集電体
- 2 第一負極層
- 3 第二負極層
- 4 第三負極層

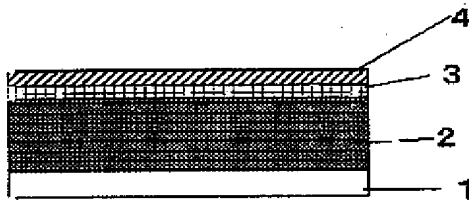
【図1】



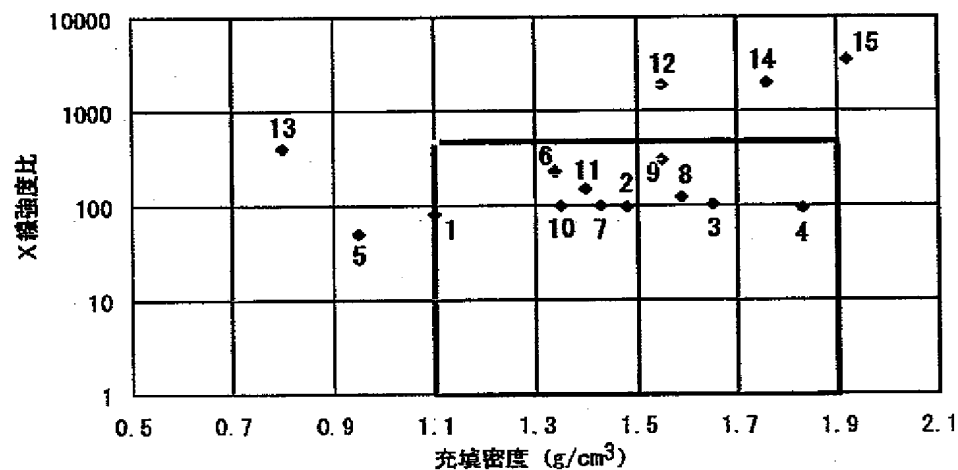
【図2】



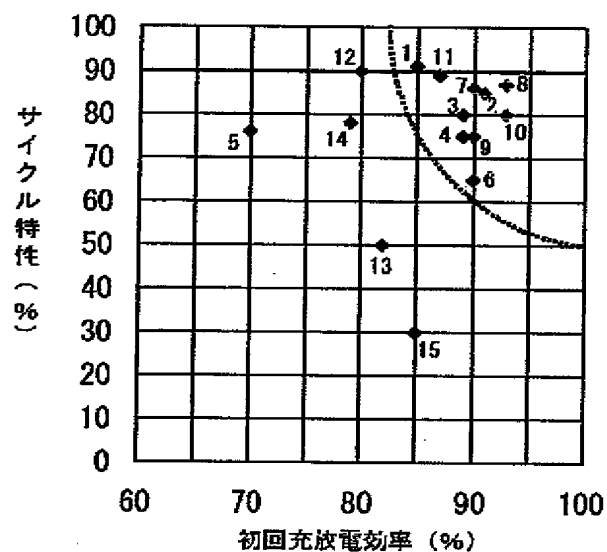
【図3】



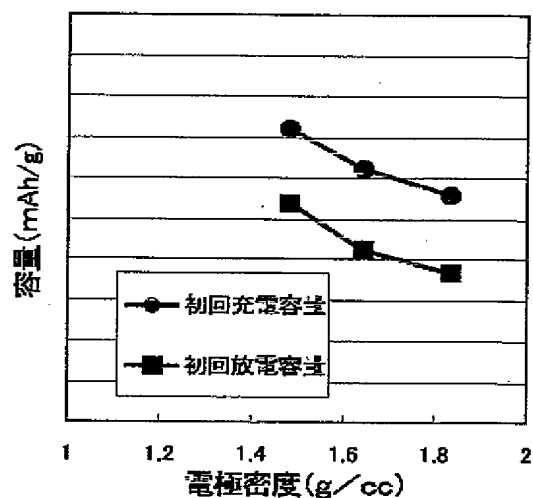
【図4】



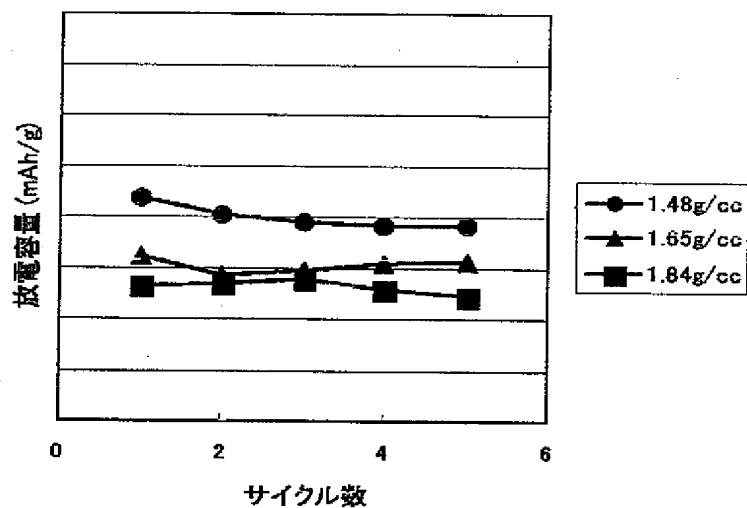
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 入山 次郎
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 森 満博
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 坂内 裕
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 宮地 麻里子
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 宇津木 功二
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 白方 雅人
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL07 AL11
AL18 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ03 BJ12 CJ02 CJ03 CJ08
CJ22 CJ24 DJ08 DJ12 DJ17
DJ18 EJ01 EJ12 HJ08 HJ12
5H050 AA07 AA08 BA17 CA07 CB08
CB11 CB30 DA03 DA10 DA11
EA02 EA23 FA02 FA12 FA17
FA18 FA19 FA20 GA02 GA03
GA10 GA22 GA24 HA08 HA12